

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/83368 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation?: **C01B 31/08, 31/10, B01J 20/20, A62D 9/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/04615**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. April 2001 (24.04.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 20 921.1 28. April 2000 (28.04.2000) DE  
100 40 485.5 18. August 2000 (18.08.2000) DE  
100 65 936.5 22. Dezember 2000 (22.12.2000) DE  
101 09 158.3 24. Februar 2001 (24.02.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **VON BLÜCHER, Hasso** |DE/DE|; Parkstrasse 10, 40699 Erkrath (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DE RUITER, Ernest** [NL/DE]; Höhenstrasse 57a, 51381 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **GESTHUYSEN, VON ROHR & EGGERT**; Huyssenalle 100, 45128 Essen (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL ACTIVATED CARBON

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KUGELFÖRMIGER AKTIVKOHLE

(57) **Abstract:** The invention relates to a special method for producing activated carbon in spherical form starting from organic polymer spherules based on styrene and divinylbenzene, which contain chemical groups that, during their thermal decomposition, lead to the formation of free radicals and thus to cross-linkages, particularly sulfonic acid groups. The invention also relates to different intended uses for the active coal spherules that are produced in such a manner.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle in Kugelform ausggehend von organischen Polymerkugelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten. Weiterhin werden verschiedene Verwendungszwecke für die auf diese Weise hergestellten Aktivkohlekugelchen genannt.

## Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle insbesondere in Kugelform ("Kugelkohle") sowie die auf diese Weise hergestellten Aktivkohleprodukte und ihre Verwendung für verschiedene Anwendungen, insbesondere für Filter oder für Schutzmaterialien wie beispielsweise Schutzanzüge.

Aktivkohle ist aufgrund ihrer recht unspezifischen adsorptiven Eigenschaften das am meisten angewandte Adsorbens. Gesetzliche Auflagen, aber auch das steigende Bewußtsein der Verantwortung für die Umwelt, führen zu einem steigenden Bedarf an Aktivkohle.

Aktivkohle wird im allgemeinen durch Schwelung (Carbonisierung, Pyrolyse) und anschließende Aktivierung kohlenstoffhaltiger Verbindungen erhalten, wobei solche Verbindungen bevorzugt werden, die zu ökonomisch vernünftigen Ausbeuten führen, denn die Gewichtsverluste durch Abspalten flüchtiger Bestandteile beim Schwelen und durch den Abbrand beim Aktivieren sind erheblich. Für weitere Einzelheiten der Aktivkohleherstellung kann beispielsweise verwiesen werden auf H. v. Kienle und E. Bäder, Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Enke Verlag Stuttgart, 1980.

Aber auch die Beschaffenheit der erzeugten Aktivkohle – fein- oder grobporig, fest oder brüchig – hängt vom Ausgangsmaterial ab. Übliche Ausgangsmaterialien sind Kokosnußschalen, Holzabfälle, Torf, Steinkohle, Peche, aber auch besondere Kunststoffe, die unter anderem bei der Herstellung von Aktivkohlegeweben eine gewisse Rolle spielen.

Aktivkohle wird in verschiedenen Formen verwendet: Pulverkohle, Splitterkohle, Kornkohle, Formkohle und seit Ende der siebziger Jahre auch kugelförmige Aktivkohle ("Kugelkohle"). Kugelförmige Aktivkohle hat gegenüber anderen Formen von Aktivkohle wie Pulver-, Splitter-, Kornkohle und der gleichen eine Reihe von Vorteilen, die sie für bestimmte Applikationen wertvoll oder sogar unverzichtbar macht: Sie ist rieselfähig, enorm abriebfest (staubfrei) und sehr hart. Wegen des hohen Preises beschränkt sich aber ihr

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Einsatz im wesentlichen auf Schutzanzüge und hochwertige Filter für Schadstoffe in Luftströmen.

5 Kugelkohle ist wegen ihrer speziellen Form, aber auch wegen der extrem hohen Abriebfestigkeit, beispielsweise für besondere Einsatzgebiete, wie z. B. Flächenfilter für Schutzanzüge gegen chemische Gifte und Filter für niedrige Schadstoffkonzentrationen in großen Luftmengen, sehr gefragt. So kann bei der Beladung von retikulierten, großporigen Polyurethanschäumen mit Aktivkohle gemäß der DE 38 13 563 A1 nur eine gut rieselfähige Kohle eingesetzt werden, wenn auch die inneren Schichten des Schaumstoffmaterials optimal belegt werden sollen. Bei der Herstellung von Schutzanzügen gegen chemische Gifte in Anlehnung an die DE 33 04 349 C3 beispielsweise kann ebenfalls nur eine hoch abriebfeste Kohle eingesetzt werden, und nur Kugelkohle erfüllt diese Anforderung.

10 15 Kugelkohle wird heute noch meist durch mehrstufige und sehr aufwendige Verfahren hergestellt. Das bekannteste Verfahren besteht in der Herstellung von Kugelchen aus Steinkohlenteerpech und geeigneten asphaltartigen Rückständen der Erdölchemie, welche oxidiert – damit sie unschmelzbar werden –, geschwelt und aktiviert werden. Beispielsweise kann die Kugelkohle auch in einem mehrstufigen Verfahren ausgehend von Bitumen hergestellt werden. Diese mehrstufigen Verfahren sind sehr kostenintensiv, und der damit verbundene hohe Preis dieser Kugelkohle verhindert viele Anwendungen, bei denen die Kugelkohle aufgrund ihrer Eigenschaften eigentlich bevorzugt werden müßte.

20 25 Folglich wurde versucht, hochwertige Kugelkohle auf anderem Wege herzustellen.

30 Aus dem Stand der Technik bekannt ist die Herstellung von Kugelkohle durch Schwelung und anschließende Aktivierung von neuen oder gebrauchten Ionenaustauschern, die Sulfonsäuregruppen enthalten, bzw. durch Schwelung von Ionenaustauschervorstufen in Gegenwart von Schwefelsäure und anschließende Aktivierung, wobei die Sulfonsäuregruppen bzw. die Schwefelsäure die Funktion eines Vernetzers haben, wobei die Ausbeuten – unabhängig davon, ob von fertigen Kationenaustauschern oder von unsul-

fonierten Ionenaustauschervorstufen ausgegangen wird – etwa 30 bis 50 % betragen, bezogen auf organisches bzw. polymeres Ausgangsmaterial. Solche Verfahren sind beispielsweise in der DE 43 28 219 A1 und in der DE 43 04 026 A1 sowie in der DE 196 00 237 A1 einschließlich der deutschen 5 Zusatzanmeldung DE 196 25 069 beschrieben. Nachteilig und problematisch bei diesen Verfahren sind aber insbesondere die großen Mengen an freigesetztem Schwefeldioxid – pro kg Endprodukt etwa 1 kg SO<sub>2</sub> – sowie die damit unter anderem verbundenen Korrosionsprobleme in den Herstellapparaturen. Bei der Verwendung gebrauchter Ionenaustauscherharze, insbesondere 10 gebrauchter Kationenaustauscherharze, als Ausgangsmaterialien besteht zu dem das Problem, daß diese – trotz einer Wäsche mit Säure – mit Kationen, die sich dann im Endprodukt anreichern, verunreinigt sind, so daß die Herstellung größerer Mengen Kugelkohle in gleichbleibender Qualität folglich sehr schwierig ist. Bei der Verwendung von Ionenaustauschervorstufen – also 15 Polymerkügelchen ohne Austauschergruppen (Sulfonsäuregruppen) – sind zudem große Mengen von Schwefelsäure und/oder Oleum für die Vernetzung während der Schwelung erforderlich.

In der WO 98/07655 wird ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohlekügelchen beschrieben, bei dem zunächst eine Mischung, die einen aus der Diisocyanatherstellung stammenden Destillationsrückstand, einen kohlenstoffhaltigen Verarbeitungshilfsstoff und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe umfaßt, zu rieselförmigen Kügelchen verarbeitet wird 20 und anschließend die auf diese Weise erhaltenen Kügelchen geschwelt und dann aktiviert werden. Auch bei diesem Verfahren werden bei der Schwelung stoßweise große Mengen an Zersetzungprodukten freigesetzt, was mit den 25 zuvor geschilderten Problemen verbunden ist.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht in der 30 Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Aktivkohle insbesondere in Kugelform, welches die zuvor geschilderten, mit den Verfahren des Standes der Technik verbundenen Nachteile – zumindest teilweise – vermeiden soll. Dabei soll das Verfahren eine weniger aufwendige, möglichst wenig 35 kostenintensive Herstellung von Aktivkohle ermöglichen. Insbesondere soll das Verfahren für den Fall, daß von sulfonsäuregruppehaltigen Ausgangsmaterialien ausgegangen wird, die Entsorgung von entstehendem SO<sub>2</sub> erleichtern.

5 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle insbesondere in Kugelform bereitzustellen, welches die Möglichkeit bieten soll, neben bereits bekannten Ausgangsmaterialien für die Aktivkohleherstellung auch neue, bislang für die Aktivkohleherstellung noch nicht eingesetzte Ausgangsmaterialien einzusetzen.

10 Die Anmelderin hat nun überraschenderweise herausgefunden, daß das vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem gelöst werden kann, indem man die bei der Herstellung von Aktivkohle erforderlichen Verfahrensschritte der Schwelung einerseits und der Aktivierung andererseits voneinander trennt und die Schwelung kontinuierlich, aber die Nachschwelung und Aktivierung diskontinuierlich durchführt. Insbesondere basiert die vorliegende Erfindung 15 auf der Trennung der korrosiven Phase (Vorschwelung, verbunden mit SO<sub>2</sub>-Ausstoß) von der Hochtemperatur-Phase (Aktivierung). Die Anmelderin hat nämlich überraschenderweise gefunden, daß vorgeschweltes Ausgangsmaterial nicht mehr korrosiv ist, d. h. bei weiterer Temperaturerhöhung keine korrosiven Stoffe mehr entstehen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle durch Schwelung und Aktivierung von Polymerkugelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die funktionelle chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten, wobei die Polymerkugelchen zunächst kontinuierlich vorgeschwelt 25 und anschließend diskontinuierlich nachgeschwelt und aktiviert werden.

Bei der Schwelung – synonym auch als "Carbonisierung" oder "Pyrolyse" bezeichnet und im Fall der vorliegenden Erfindung bestehend aus Vorschwelung 30 und Nachschwelung – erfolgt die Umwandlung des kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterials zu Kohlenstoff, d. h. mit anderen Worten wird das Ausgangsmaterial verkohlt. Bei der Schwelung der zuvor genannten, insbesondere porösen und/oder gelförmigen, organischen Polymerkugelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die funktionelle chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen 35 führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten, werden – unter Abspaltung flüchtiger Bestandteile wie insbesondere SO<sub>2</sub> – die funktionellen che-

5 mischen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, zerstört, und es bilden sich freie Radikale, die eine starke Vernetzung bewirken – ohne die es ja keinen Pyrolyserückstand (= Kohlenstoff) gäbe. Im allgemeinen wird die Pyrolyse unter inerter Atmosphäre (z. B. Stickstoff) oder allenfalls leicht oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Gleichermaßen kann es vorteilhaft sein, während der Schmelzung, insbesondere bei höheren Temperaturen (z. B. im Bereich von etwa 500 °C bis 650 °C), zu der Inertatmosphäre eine kleinere Menge an Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft (z. B. 1 bis 5 %), zuzugeben, um eine Oxidation des carbonisierten Polymerskeletts zu bewirken und 10 auf diese Weise die Aktivierung zu erleichtern.

15 Erfnungsgemäß kann die kontinuierlich durchgeführte Vorschmelzung beispielweise in einem kontinuierlich arbeitenden Drehrohr mit einem Temperaturgradienten von 100 °C bis 850 °C, vorzugsweise 100 °C bis 650 °C, durchgeführt werden. Die Gesamtverweilzeit sollte dabei etwa 1 Stunde bis etwa 4 Stunden, vorzugsweise etwa 2 Stunden bis etwa 3 Stunden, betragen. Insbesondere sollte das geschmolzte Material dabei eine Temperatur von 400 °C bis 800 °C, vorzugsweise 550 °C bis 600 °C, erreichen. Wie zuvor erwähnt, verfährt man dabei vorzugsweise unter inerten Bedingungen (z. B. 20 Stickstoff) oder allenfalls leicht oxidierenden Bedingungen.

25 Anschließend kann das kontinuierlich geschmolzte Material in einem vorzugsweise thermisch isolierten Behälter gesammelt und bei Erreichen der Füllmenge dann in ein diskontinuierlich arbeitendes Drehrohr zur weiteren Pyrolyse (Nachschmelzung) und anschließenden Aktivierung eingebracht werden.

30 Bei der Schmelzung, insbesondere bei der Nachschmelzung, kann dem Inertgas (z. B. Stickstoff) eine kleine Menge Sauerstoff bzw. Luft (z. B. etwa 1 bis 5 %) zugegeben werden, insbesondere im Bereich höherer Temperaturen (z. B. im Bereich von etwa 500 °C bis etwa 650 °C.). Hierdurch kann die Aktivierung erleichtert werden, wie im folgenden noch näher ausgeführt wird.

35 Der Schmelzung – erfungsgemäß bestehend aus Vorschmelzung und Nachschmelzung – schließt sich dann die Aktivierung an. Diese erfolgt unter an sich bekannten Bedingungen. Das Grundprinzip der Aktivierung besteht darin, einen Teil des bei der Schmelzung generierten Kohlenstoffs selektiv und gezielt

unter geeigneten Bedingungen abzubauen. Hierdurch entstehen zahlreiche Poren, Spalten und Risse, und die auf die Masseneinheit bezogene Oberfläche nimmt erheblich zu. Bei der Aktivierung wird also ein gezielter Abbrand der Kohle vorgenommen. Da bei der Aktivierung Kohlenstoff abgebaut wird, tritt bei diesem Vorgang ein zum Teil erheblicher Substanzverlust ein, welcher unter optimalen Bedingungen gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Porosität ist und Zunahme der inneren Oberfläche (Porenvolumen) ist. Die Aktivierung erfolgt daher unter selektiven bzw. kontrollierten, oxidierenden Bedingungen. Übliche Aktivierungsgase sind im allgemeinen Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft, Wasserdampf und/oder Kohlendioxid sowie Gemische dieser Aktivierungsgase. Da bei Sauerstoff die Gefahr besteht, daß die Einwirkung nicht nur selektiv, sondern an der Gesamtoberfläche erfolgt – wodurch die Kohle mehr oder weniger stark abbrennt –, gibt man Wasserdampf und Kohlendioxid den Vorzug. Ganz besonders bevorzugt ist Wasserdampf, gegebenenfalls in Mischung mit einem Inertgas (z. B. Stickstoff). Um eine technisch ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, wird die Aktivierung im allgemeinen bei Temperaturen von etwa 800 °C bis etwa 1.000 °C durchgeführt.

Erfindungsgemäß kann die Aktivierung insbesondere mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff, insbesondere bei Temperaturen von etwa 850 °C bis etwa 960 °C, vorzugsweise etwa 910 °C bis etwa 930 °C, durchgeführt werden. Die Verweilzeiten können dabei etwa 2 Stunden bis etwa 5 Stunden, vorzugsweise etwa 2 Stunden bis etwa 3 Stunden, betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise derart durchgeführt werden, daß zunächst die kontinuierlich durchgeführte Vorschwelung in den ersten 80 Minuten bis 120 Minuten bei Temperaturen von bis zu etwa 650 °C, vorzugsweise bei etwa 500 °C, durchgeführt werden kann, wobei hierbei der größte Teil des SO<sub>2</sub> ausgestoßen wird, und anschließend – nach erfolgter Nachschwelung – die Aktivierung bei etwa 850 °C bis etwa 950 °C, insbesondere bei etwa 910 °C bis etwa 930 °C, durchgeführt wird, wobei für die Aktivierung – je nach gewünschter innerer Oberfläche der Aktivkohlekügelchen und Volumen bzw. Füllhöhe des Drehrohrs – etwa 2 Stunden bis etwa 5 Stunden benötigt werden und als Aktivierungsgas vorzugsweise Wasser-

dampf in Stickstoff, besonders bevorzugt etwa 25 %. Wasserdampf in Stickstoff, eingesetzt wird.

5 Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäße Herstellung der kugelförmigen Aktivkohle werden organische Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol eingesetzt, die funktionelle chemische Gruppen enthalten, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere saure Gruppen wie Sulfonsäuregruppen. 10 Als Ausgangsmaterialien können beispielsweise organische Polymerkügelchen verwendet werden, die ein im wesentlichen aus Polystyrol bestehendes Polymerskelett besitzen, wobei die Polystyrolketten mittels einer Komponente mit mindestens zwei Vinylgruppen pro Molekül, insbesondere Divinylbenzol, stellenweise verbunden bzw. vernetzt sein können und das Polymerskelett funktionelle chemische Gruppen, die bei ihrer thermischen Zersetzung zu 15 freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten können. Insbesondere handelt es sich bei dem für die erfindungsgemäße Herstellung der kugelförmigen Aktivkohle verwendeten Ausgangsmaterial um organische Polymerkügelchen auf Basis von mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol, die funktionelle chemische Gruppen, insbesondere saure Gruppen wie Sulfonsäuregruppen, welche bei ihrer thermischen 20 Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, enthalten; dabei kann der Divinylbenzolgehalt, bezogen auf die Polymerkügelchen, bis zu etwa 20 Gew.-%, insbesondere bis zu etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 10 Gew.-%, betragen. Anstelle von Divinylbenzol kann zur 25 Vernetzung des Polystyrols aber auch eine vergleichbare, zur Vernetzung von Polystyrol geeignete, organische, insbesondere aromatische organische Verbindung mit mindestens zwei vernetzenden Gruppen, insbesondere Vinylgruppen, pro Molekül eingesetzt werden.

30 Das polymere Ausgangsmaterial kann beispielsweise in poröser, insbesondere makroporöser, und/oder gelförmiger Form vorliegen. Im Falle von gelförmigen Ausgangsmaterialien werden mikroporöse Polymerteilchen bevorzugt eingesetzt. Bevorzugt werden makroporöse oder mikroporöse gelförmige Ausgangsmaterialien.

Da die Form bzw. Gestalt des polymeren Ausgangsmaterials bei der Schwellung und Pyrolyse im wesentlichen erhalten bleibt – wobei allerdings durch die Schwellung und Aktivierung eine Reduzierung der Teilchengröße bzw. des Teilchendurchmessers eintritt, muß zur Herstellung von Aktivkohle in Kugelform auch von Polymerkügelchen, d. h. Polymeren in Kugelform bzw. annähernd in Kugelform, ausgegangen werden. Im allgemeinen besitzen die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerkügelchen Durchmesser von bis zu etwa 2 mm, insbesondere von bis zu etwa 1,5 mm oder weniger.

10 Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die bei der Schwellung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im Ausgangsmaterial vorhanden. Vorzugsweise beträgt bei dieser Ausführungsform das Gewichtsverhältnis Polymer/funktionelle Gruppen bzw. Polymer/Sulfonsäuregruppen etwa 2 : 1 bis etwa 1 : 1.

15 Beispiele für polymere Ausgangsmaterialien, bei denen die bei der Schwellung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden sind, sind Ionenaustauscherharze, insbesondere stark saure Kationenaustauscherharze, d. h. Kationenaustauscherharze mit Sulfonsäuregruppen. Dabei kann es sich um ungebrauchte oder aber auch gebrauchte Ionenaustauscherharze handeln. Im Falle gebrauchter Kationenaustauscher können diese mit Metallionen verunreinigt sein, die dann im Endprodukt als katalytische Metallimprägnierung vorhanden sind.

20 Für den Fall, daß von gebrauchten bzw. verbrauchten Ionenaustauschern ausgegangen wird, betrifft die vorliegende Erfindung gleichsam ein Verfahren zur Entsorgung gebrauchter bzw. verbrauchter Ionenaustauscher. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können nämlich die zu entsorgenden, gebrauchten Ionenaustauscher in ein nützliches Produkt – Aktivkohle – umgesetzt werden, welches durch seine Eigenschaft, Umweltgifte zu adsorbieren, zum Umweltschutz beiträgt.

25 30 35 Weitere Beispiele für polymere Ausgangsmaterialien, bei denen die bei der Schwellung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funk-

5                   nellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden sind, sind saure organische Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren für die Bisphenolsynthese oder für die MTBE-Synthese (MTBE = Methyl-tert.-Butylether), vorzugsweise Sulfonsäuregruppen enthaltende organische Katalysatoren. Besonders bevorzugt werden saure organische Katalysatoren der zuvor beschriebenen Art, welche porös und/oder gelförmig sind.

10                  Die Anmelderin hat nämlich überraschenderweise herausgefunden, daß beispielsweise die bei der MTBE- oder Bisphenolsynthese anfallenden, inaktiv gewordenen, sauren organischen Katalysatoren ein gutes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kugelkohle sind. Das aus dem Reaktor zur Bisphenol- oder zur MTBE-Synthese stammende kugelförmige Katalysatormaterial kann dann – gegebenenfalls nach Wäsche und Trocknung – in erfindungsgemäßer 15                Weise geschwelt und aktiviert werden. Noch anhaftendes Phenol im Fall von Katalysatoren aus der Bisphenolsynthese wird bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zerstört oder/und in der Nachverbrennung verbrannt. Die Ausbeuten an Aktivkohlekügelchen sind im Fall der organischen Katalysatoren ähnlich wie bei Kationenaustauschern. Im Gegensatz zu gebrauchten Ionenaustauschern 20                ist aber bei gebrauchten organischen Katalysatoren keine Anreicherung von Kationen in der Kohle zu befürchten. Erfindungsgemäß lassen sich als Ausgangsmaterialien also ohne weiteres die verbrauchten bzw. erschöpften, als Abfall anfallenden, sauren organischen Katalysatoren aus der MTBE-Synthese oder aus der Synthese von Bisphenol aus Phenol und Aceton einsetzen und auf diese Weise elegant entsorgen.

25                  Für den Fall, daß von verbrauchten bzw. inaktiv gewordenen, sauren, polymeren organischen Katalysatoren auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, insbesondere aus der MTBE- oder aus der Bisphenolsynthese, ausgegangen wird, betrifft die vorliegende Erfindung gleichsam ein Verfahren zur Entsorgung verbrauchter bzw. inert gewordener Katalysatoren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die zu entsorgende Abfälle in ein nützliches Produkt – Aktivkohle – umgesetzt werden, welches durch seine Eigenschaft, Umweltgifte zu adsorbieren, zum Umweltschutz beiträgt.

Auch bei dieser ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, gemäß welcher die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sind, kann – insbesondere zur Erhöhung der Ausbeute an Kugelkohle – eine Menge von 5 bis 25 % SO<sub>3</sub> in Form von Schwefelsäure und/oder Oleum vor und/oder während der Schwelung zugegeben werden. Hierdurch können auch die Zeiten für die Vorschwelung verkürzt werden, beispielsweise auf etwa 30 bis etwa 120 Minuten, insbesondere etwa 30 bis etwa 90 Minuten oder weniger.

Es wurde gefunden, daß sich die Ausbeuten an Kugelkohle mit steigendem Säuregehalt des Ausgangsmaterials, insbesondere Ionenaustauscher oder Katalysatoren, erhöhen. Wie zuvor erwähnt, können daher insbesondere Ionenaustauscher bzw. Katalysatoren mit niedrigerem Säuregehalt zur Verbesserung der Ausbeute mit etwas Oleum und/oder Schwefelsäure versetzt werden. Normalerweise genügen beispielsweise etwa 5 bis etwa 25 % gebundenes oder freies SO<sub>3</sub>, bezogen auf Polymeranteil im Ausgangsmaterial.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die bei der Schwelung bzw. Pyrolyse zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, noch nicht im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden, sondern müssen noch in situ generiert werden. Vorzugsweise geschieht dies, indem die zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, erst zu Beginn, d. h. vor und/oder während der Vorschwelung eingeführt werden. Dies kann beispielsweise durch Zugabe von SO<sub>3</sub>, insbesondere in Form von Oleum, gegebenenfalls vermischt mit Schwefelsäure, vor und/oder während der Vorschwelung zu dem polymeren organischen Ausgangsmaterial in Kugelform erfolgen. Dabei kann das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 % insbesondere etwa 1 : 1 bzw. das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 %/Schwefelsäure insbesondere etwa 1 : 1 : 0,5 betragen.

Beispiele für solche Ausgangsmaterialien gemäß dieser zweiten Ausführungsform, bei denen die zu Vernetzungen führenden, chemischen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, noch nicht im eigentlichen Ausgangsmaterial vorhanden sind, sondern in situ vor und/oder während der

Vorschwelung generiert werden müssen, sind Vorstufen von Ionenaustauschern, also organische Polymerkugelchen ohne funktionelle Gruppen, die vor und/oder während der Schwelung, beispielsweise durch Zugabe von  $\text{SO}_3$  in Form von Oleum oder Schwefelsäure, sulfoniert werden müssen.

5

Die Vorstufen für Ionenaustauscher können prinzipiell gelförmig oder makroporös sein. Letztere sind wesentlich teurer, hauptsächlich wegen ihres beträchtlich höheren Divinylbenzolgehalts. Ihre zahlreichen Mesoporen bleiben während der Umsetzung in Aktivkohle voll erhalten, was für manche Anwendungen sinnvoll ist. Die Geltypen führen hingegen zu ausgesprochen mikroporösen Kohlen: Das Porenvolumen kann bis zu 90 bis 95 % als Mikroporen vorliegen. Die Geltypen enthalten oft etwa 2 bis etwa 8 % Divinylbenzol. Aber auch nur schwach vernetzte Typen mit geringerem Gehalt an Divinylbenzol (circa 2 bis 4 % Divinylbenzol) überstehen die starke Quellung in der Säure, platzen also nicht bzw. zerbrechen nicht zu Halbkugeln. Es hat sich gezeigt, daß auch Typen mit sehr niedrigem Divinylbenzolgehalt erfindungsgemäß gut geeignet sind. Viel wichtiger ist die Sulfonierung, die so vollständig wie möglich sein muß, denn bei der Zersetzung der Sulfonsäuregruppen entstehen jene freien Radikale, die zu den für die Ausbeute verantwortlichen Vernetzungen führen.

10

15

20

25

30

Während ausgehend von Kationenaustauschern sowohl makroporöse als auch Geltypen eingesetzt werden können und die Wahl eher eine Frage der Wirtschaftlichkeit ist, werden allerdings Geltypen bevorzugt, wenn Vorstufen von Ionenaustauschern (= reine Polymere) eingesetzt werden. Der Grund ist folgender: Die makroporösen Vorstufen nehmen in ihren großen Poren – ähnlich einem Löschblatt – sehr viel Säure bzw. Oleum auf, so daß die Mischung aus Polymer und Säure trocken bzw. sandig ist und eine gleichmäßige Verteilung der Säure kaum erreicht wird. Abgesehen davon, führt jedoch das Schwelen und Aktivieren von Kationenaustauschern zu vergleichbaren Produkten, als wenn von Vorstufen und Säure ausgegangen wird.

35

Die Teilchengröße der erhaltenen Kugelkohle hängt von der Größe der Kugelchen im Ausgangsmaterial ab. Handelsübliche Ausgangsprodukte führen im allgemeinen zu Aktivkohlekugelchen von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm Durchmesser, insbesondere etwa 0,3 mm bis etwa 0,8 mm Durchmesser.

Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Verfahren typischerweise wie folgt durchgeführt werden:

5 Geeignetes, Sulfonsäuregruppen enthaltendes, kugelförmiges polymeres Ausgangsmaterial auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, z. B. Kationenaustauscher oder organische saure Katalysatoren, werden in ein kontinuierlich arbeitendes Drehrohr mit einem Temperaturgradienten von etwa 100 °C bis etwa 850 °C, vorzugsweise etwa 100 °C bis etwa 650 °C, eingebracht und vorgeschwelt. Dabei kann die Verweilzeit beispielsweise circa 1 bis 2 Stunden 10 betragen. Es sollte eine Endtemperatur von zumindest etwa 550 °C erreicht werden.

15 Arbeitet man beispielsweise mit Vorstufen von Ionenaustauschern, also Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol ohne funktionelle Gruppen, so kann am Anfang des Drehrohrs – z. B. bei etwa 100 °C – z. B. Schwefelsäure und/oder Oleum eingedüst werden; durch die Drehbewegung wird eine gute Durchmischung erreicht, die vorzugsweise abgeschlossen sein sollte, bevor Temperaturen von etwa 200 °C erreicht werden, was bei geeigneten Einbauten problemlos ist. Sehr gute Erfahrungen wurden beispielsweise 20 mit 1 Teil Polymerkügelchen (Ionenaustauschervorstufen) plus 1 Teil Oleum 20 % plus 1/2 Teil Schwefelsäure 98 % gemacht, wobei hierbei der Überschuß an flüssiger Phase zu einer besonders guten Durchmischung führt.

25 Das heiße, vorgeschwelte Material kann dann in einem Behälter, der vorzugsweise wärmeisoliert sein sollte, gesammelt werden, bis eine Charge für das diskontinuierlich arbeitende Drehrohr beisammen ist.

30 Anschließend kann das vorzugsweise noch heiße, vorgeschwelte rieselfähige Material in einem diskontinuierlich arbeitenden Drehrohr fertigpyrolysiert (nachgeschwelt) und in der dem Fachmann bekannten Weise aktiviert werden. Wegen der vergleichsweise viel Zeit benötigenden Aktivierung ist ein kontinuierlich arbeitendes Drehrohr für diesen Verfahrensschritt nicht praktikabel, weil es extrem lang sein müßte. Je nach Aktivierungsgrad wurden Ausbeuten an Kugelkohle von 50 bis 75 %, bezogen auf polymeres Ausgangsmaterial, erzielt.

Wie zuvor erwähnt, lässt sich die Aktivierung erleichtern, wenn man bei der Nachschwelung, insbesondere im Bereich von etwa 500 °C bis etwa 650 °C, dem Inertgas eine kleine Menge Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft (z. B. etwa 1 bis 5 %), zugibt. Dies führt zu einer Oxidation des carbonisierten Polymerskeletts, die durch Abspalten des Sauerstoffs ab etwa 700 °C bis etwa 750 °C als CO zu einer Anfangsporosität führt, welche die Aktivierung im Inneren der Masse fördert. Die Aktivierung kann beispielsweise mit Luft, CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O (Wasserdampf), vorzugsweise mit Wasserdampf, gegebenenfalls in Mischung bzw. Verdünnung mit einem Inertgas (z. B. Stickstoff), durchgeführt werden. Gute Resultate wurden beispielsweise mit einem Verhältnis Wasserdampf/Inertgas von etwa 1 : 3 erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann also beispielhaft so durchgeführt werden, daß man das Ausgangsmaterial bei Temperaturen von bis zu maximal etwa 850 °C, vorzugsweise von bis zu maximal etwa 650 °C, kontinuierlich vorschwelt, dann gegebenenfalls das vorgeschwelte Material in einem Behälter sammelt und schließlich diskontinuierlich nachschwelt und bei Temperaturen von etwa 850 °C bis etwa 950 °C, insbesondere etwa 910 °C bis etwa 930 °C, unter an sich bekannten Bedingungen, vorzugsweise mit Wasserdampf (gegebenenfalls in Mischung bzw. Verdünnung mit einem Inertgas, wie z. B. Stickstoff), aktiviert, wobei bei der Vor- und/oder Nachschwelung, insbesondere bei Temperaturen ab etwa 500 °C, dem Inertgas gegebenenfalls eine kleine Menge Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft (z. B. etwa 1 bis 5 %), zugegeben werden kann.

Während die aus dem Stand der bekannten Verfahren, bei denen sowohl Schwelung und als auch Aktivierung batchweise bzw. diskontinuierlich durchgeführt werden, stößweise sehr große Mengen an korrosivem SO<sub>2</sub> anfallen – was zu Problemen bei der Entsorgung bzw. Handhabung führt –, wird dagegen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der kontinuierlichen Vorschwelung das SO<sub>2</sub> kontinuierlich freigesetzt, was die Entsorgung bzw. Handhabung enorm erleichtert. Denn – mit Ausnahme des Verfahrens, bei welchem von Steinkohlenteerpech ausgegangen wird – haben die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren gemeinsam, daß pro kg Endprodukt sehr große Mengen SO<sub>2</sub>, nämlich circa 1 kg, freigesetzt werden, wobei die Freisetzung von SO<sub>2</sub> hauptsächlich zwischen etwa 300 °C und etwa 450 °C, d. h. in SO<sub>2</sub>-

Spitzen, stattfindet, was die Entsorgung enorm erschwert: Die SO<sub>2</sub>-Wäscher müssen bei den Verfahren des Standes der Technik an die SO<sub>2</sub>-Spitzen angepaßt sein, so daß sie für die restliche Dauer des Verfahrens vollkommen überdimensioniert sind und eine Rückgewinnung von SO<sub>2</sub> sehr schwierig ist.

5

Es bestand deshalb das dringende Bedürfnis, die Entsorgung des bei der Aktivkohleherstellung, insbesondere bei der Pyrolyse bzw. Schwelung auftretenden SO<sub>2</sub> wesentlich zu erleichtern. Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, daß die Vorschwelung, die bei etwa 600 °C praktisch beendet ist, kontinuierlich durchgeführt wird, so daß ein gleichmäßiger Ausstoß von SO<sub>2</sub> (und einigen flüchtigen Kohlenwasserstoffen) erfolgt, während die Aktivierung diskontinuierlich durchgeführt wird.

10 15 Die Vorteile der Trennung der sauren Phase (Vorschwelung) von der Hochtemperaturphase (Aktivierung) sind mehrere:

1. Das kontinuierlich arbeitende Drehrohr für die Vorschwelung kann aus besonders säurefesten Stahlsorten, die für hohe Temperaturen weniger geeignet sind, hergestellt werden, während dagegen das diskontinuierlich arbeitende Drehrohr (Nachschwelung und Aktivierung) aus besonders für hohe Temperaturen geeignetem Stahl hergestellt werden kann. Mit anderen Worten ermöglicht die Trennung der vergleichsweise schnellen, korrosiven Stufe mit Freisetzung von viel SO<sub>2</sub> (Vorschwelung) von der vergleichsweise langsamen Aktivierung eine optimale Anpassung der apparativen Gegebenheiten: Da beispielsweise die Vorschwelung in Gegenwart von Säure nur etwa 60 bis etwa 120 Minuten benötigen kann, die Aktivierung hingegen mehrere Stunden, kann das Drehrohr für die Vorschwelung kleiner dimensioniert sein als das Drehrohr für die Nachschwelung/Aktivierung (Die lange Verweilzeit im großen Drehrohr für die Aktivierung ist auch der Grund dafür, daß es nicht als kontinuierlich arbeitend ausgeführt wird, weil die nötige Länge enorm wäre.).
2. Die Wäscher (Waschvorrichtungen) für SO<sub>2</sub> können viel kleiner als bei den Verfahren des Standes der Technik dimensioniert sein, da keine SO<sub>2</sub>-Spitzen mehr zu bewältigen sind, sondern der SO<sub>2</sub>-Ausstoß kontinuierlich und gleichmäßig erfolgt.

3. Der regelmäßige, kontinuierliche Ausstoß von SO<sub>2</sub> bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erlaubt eine Rückgewinnung, insbesondere verbunden mit einer katalytischen Oxidation zu SO<sub>3</sub> und gegebenenfalls weiteren Umsetzung zu Schwefelsäure bzw. Oleum, welche wesentlich günstiger als Sulfatlauge zu entsorgen sind oder aber auch wieder in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt bzw. rezykliert werden können, insbesondere wenn beispielsweise Vorstufen von Ionenaustauschern als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.

10 4. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Möglichkeit, Abfallprodukte wie gebrauchte Ionenaustauscher und verbrauchte Katalysatoren zu entsorgen und in nützliche Produkte – Aktivkohlekügelchen – umzuwandeln. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man in guten Ausbeuten äußerst nützliche, hochwertige, abriebfeste Aktivkohlekügelchen auch aus zu entsorgenden Abfallstoffen, die sonst anderweitig entsorgt, insbesondere verbrannt oder gelagert werden müßten. Hierin ist – gerade in Zeiten wachsenden Umweltbewußtseins – ein Vorteil der vorliegenden Erfindung zu sehen. Somit ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung gleichermaßen ein Verfahren zur Entsorgung und Wiederaufbereitung von Abfallstoffen.

15 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten bzw. herstellbaren Produkte, d. h. Aktivkohle in Kugelform.

25 30 Wie zuvor erwähnt, hängt die Teilchengröße der erhaltenen Kugelkohle vom Ausgangsmaterial ab. Handelsübliche Ausgangsprodukte führen im allgemeinen zu Aktivkohlekügelchen von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm Durchmesser, insbesondere etwa 0,3 mm bis etwa 0,8 mm Durchmesser, mit Mittelwerten um etwa 0,4 mm bis etwa 0,5 mm. Während der Schwelung und Aktivierung bleibt die Kugelform der Ausgangsmaterialien erhalten. D. h. durch die Form der Ausgangsmaterialien läßt sich gezielt die Teilchengröße des Endproduktes steuern und bestimmen, was einen weiteren Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.

35 Der Durchmesser der auf diese Weise hergestellten Aktivkohlekügelchen ist um circa 0,1 mm kleiner als jene der Polymerkügelchen, so daß bei entspre-

chender Auswahl des Ausgangsmaterials der Durchmesser der Kugelkohle beeinflußt werden kann. Für die meisten Anwendungen sind Kugeldurchmesser von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm, insbesondere etwa 0,3 mm bis etwa 0,8 mm, mit Mittelwerten von etwa 0,4 mm bis etwa 0,6 mm, besonders geeignet.

Durch die Aktivierung lassen sich innere Oberflächen von etwa 800 m<sup>2</sup>/g bis etwa 1.500 m<sup>2</sup>/g erzielen, bevorzugt werden etwa 900 m<sup>2</sup>/g bis etwa 1.200 m<sup>2</sup>/g. Der Berstdruck für ein einzelnes Aktivkohlekügelchen beträgt im allgemeinen circa 5 Newton bis circa 20 Newton. Das Rüttelgewicht liegt bei etwa 400 g/l bis etwa 800 g/l, vorzugsweise bei etwa 500 g/l bis etwa 750 g/l.

Die erfindungsgemäß erhaltene Kugelkohle ist sehr abriebfest – der Abrieb ist bis zu 100mal geringer als der einer guten Kornkohle –, rieselfähig, staubfrei und sehr druckfest. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind gleichermaßen Aktivkohlekügelchen hoher Festigkeit, insbesondere Abriebfestigkeit, die nach dem erfindungsgemäßem Verfahren hergestellt werden können.

Eine wichtige Rolle für die Aktivität der Kugelkohle spielen die Poren der Aktivkohle, insbesondere die Mikroporen mit einem Durchmesser bis zu etwa 20 Å, da diese in der Größenordnung der meisten zu adsorbierenden Moleküle liegt. Auf die Mikroporen ist im allgemeinen auch der Hauptanteil der inneren Oberfläche der Aktivkohle zurückzuführen. Daneben sind auch die sogenannten Mesoporen – bisweilen auch als Übergangs- oder Zuleitungs- poren bezeichnet – mit Durchmessern von etwa 20 bis etwa 500 Å von Bedeutung. Weiterhin gibt es auch noch einen Anteil an noch größeren Makroporen. Durch die Auswahl der Rohstoffe und die Verfahrensführung bei der Aktivierung lassen sich die Eigenschaften der Endprodukte gezielt steuern. Gewünscht ist ein hoher Anteil an Mikroporen.

Dem Fachmann ist bekannt, daß Porenvolumen, Porendurchmesser und Porenverteilung je nach Aktivierungsgrad variieren und das Poresystem und die Porenstruktur, insbesondere der Porendurchmesser, sowie die Oberflächenstruktur des Endproduktes durch Temperatur und Aktivierung gezielt beeinflußt werden können, so daß diesbezüglich auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten Aktivkohlekügelchen zeigen gute bis ausgezeichnete Adsorptionseigenschaften.

Des weiteren besteht die Möglichkeit, die Adsorptionseigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohlekügelchen durch Imprägnierung mit Katalysatoren (Enzyme, Metalle wie z. B. Kupfer, Silber, Platin, Chrom, Zink, Quecksilber, Palladium, Cadmium, Eisen etc. sowie Verbindungen dieser Metalle) zu beeinflussen bzw. zu modifizieren. Das gemäß dem erfindungsgemäß Herstellungsprozeß erhaltene Aktivkohleprodukt kann also eine katalytisch wirksame Komponente, vorzugsweise eine Verbindung eines katalytisch aktiven Metalls, umfassen. Die Imprägnierung von Aktivkohle mit Katalysatoren ist dem Fachmann an sich geläufig, so daß diesbezüglich auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten Aktivkohlekügelchen können für die unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt werden. Die nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten Aktivkohlekügelchen können beispielsweise Verwendung finden zur Herstellung von Adsorptionsmaterialien wie Adsorptions(flächen)filtern, Filtermatten, Geruchsfilters, Flächenfiltern für Schutzanzüge insbesondere für den zivilen und/oder militärischen Bereich, Filtern für die Raumluftreinigung, Gasmaskenfiltern und adsorptionsfähigen Trägerstrukturen oder aber für Schutzmaterialien, insbesondere Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, oder für Filter, insbesondere Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch die erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohlekügelchen enthaltende Adsorptionsmaterialien, insbesondere Filter aller Art wie Adsorptions(flächen)filter, Filtermatten, GeruchsfILTER, Flächenfilter für Schutzanzüge insbesondere für den zivilen und/oder militärischen Bereich wie Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, Filter für die Raumluftreinigung sowie hieraus hergestellte Schutzanzüge, Gasmaskenfilter, Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen und adsorptionsfähige Trägerstrukturen.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die vorliegende Erfindung aber keinesfalls beschränken sollen.

5 Dem Fachmann werden beim Lesen der Beschreibung und der Beispiele zahlreiche weitere Ausgestaltungen, Variationen oder Abwandlungen der vorliegenden Erfindung denkbar erscheinen, ohne daß er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verläßt.

## 10 AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

### **Beispiel 1:**

15 1000 g eines gelförmigen, kugelförmigen, porösen Polymers auf Basis von Styrol und 4 % Divinylbenzol wurden mit 750g Oleum 20 % benetzt. Die Säure wurde in wenigen Minuten aufgenommen, so daß ein noch einigermaßen rieselfähiges Produkt resultierte. Dieses wurde anschließend kontinuierlich einem kontinuierlich arbeitenden Drehrohr mit Temperaturgradienten zugeführt und während 30 Minuten (Gesamtverweilzeit) vorgeschwelt. Nachdem die Säure im wesentlichen als  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  eliminiert worden war, wurden insgesamt 940 g glänzende, schwarze Kugelchen erhalten. Diese wurden dann – nach kurzzeitiger Lagerung in einem thermisch isolierten Behälter – im noch heißen Zustand in einer Charge einem diskontinuierlich arbeitenden Drehrohr zugeführt und dort nachgeschwelt und bei 925 °C mit Wasserdampf/Stickstoff im Verhältnis von 1 : 3 während drei Stunden aktiviert.

20 25 Es resultierten 645 g Kugelkohle (Jodzahl 950) mit einem mittleren Durchmesser von 0,45 mm, einem Berstdruck pro Kugelchen  $\geq 1000$  g, einem Rüttelgewicht 660 g/l und einem Aschegehalt  $\leq 0,1$  %. Die Kugelkohle hatte ein Porenvolumen von circa 0,5 ml/g, das zumindest zu 90 % aus Mikroporen bestand.

### **Beispiel 2:**

30 35 In einem Becherglas wurden 1000 g der Vorstufe von DOWEX HCR-S – Vorstufe eines Kationenaustauscherharzes – mit 750 g Schwefelsäure und 250 g Oleum mit 20 %  $\text{SO}_3$  angerührt. Innerhalb von wenigen Minuten wurde

die Schwefelsäure vollständig unter Quellung der Polymerkügelchen aufgesaugt.

Dieses Material wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Drehrohr mit Temperaturgradienten vorgeschwelt. Das Drehrohr bestand aus einem Quarzrohr ( $\varnothing$  40 mm, Länge 800 mm), welches auf 650 °C aufgeheizt und mit etwas Stickstoff gespült wurde. Ein zu einer Spirale gedrehter Stahldraht im Innern des Rohrs sorgte für die Fortbewegung des Inhalts. Das Drehrohr wurde kontinuierlich am nicht beheizten Ende mit dem Gemisch aus Vorstufen und Schwefelsäure gefüllt und die Drehzahl auf 50 geregelt, so daß in der heißen Zone eine Verweilzeit von 20 Minuten erzielt wurde. Das andere Ende des Rohrs wurde mit einem Blechbehälter mit kreisrunder Öffnung lose abgeschlossen, in dem vorgeschwelte Material gesammelt wurde. Es resultierten insgesamt 820 g schwarzer, trockner und rieselfähiger Kügelchen. Es wurden insgesamt rund 500 g SO<sub>2</sub> und einige kohlenstoffhaltige, nicht identifizierte Produkte abgespalten. Ein teeriges Kondensat wurde nicht beobachtet.

Das vorgeschwelte Material wurde dann in einem diskontinuierlich arbeitenden Drehrohr der Firma PLEQ weiterverarbeitet, d. h. nachgeschwelt und aktiviert. Innerhalb von 45 Minuten wurden 500 °C erreicht. Bei dieser Temperatur wurden dem Spülgas (Stickstoff) 5 % Luft zugegeben und in den folgenden 45 Minuten bis auf 650 °C aufgeheizt. Sodann wurden dem Spülgas 25 % Wasserdampf zugegeben und die Temperatur in 30 Minuten auf 900 °C gebracht. Die Endtemperatur wurde 90 Minuten lang gehalten. Nach Abkühlung unter Stickstoff auf 400 °C wurde das Drehrohr entleert. Es resultierten 490 g einer vorzüglichen Kugelkohle mit einer inneren Oberfläche (BET) von 1200 m<sup>2</sup>/g und einem mittleren Durchmesser von 0,46 mm.

### **Beispiel 3:**

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch wurden den 1000 g Vorstufen 1000 g Oleum 20 % und 500 g Schwefelsäure zugefügt. Es wurde eine sehr fließfähige Mischung erhalten. Die Verweilzeit im kontinuierlich arbeitenden Drehrohr wurde auf 90 Minuten erhöht. Es resultierten 1090 g schwarzer, trockener und rieselfähiger Kügelchen, die bis zu einer BET-Oberfläche von 950 m<sup>2</sup>/g aktiviert wurden. Die Ausbeute betrug 790 g.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle durch Schwelung und Aktivierung von Polymerkügelchen auf Basis von Styrol und Divinylbenzol, die chemische Gruppen, welche bei ihrer thermischen Zersetzung zu freien Radikalen und somit zu Vernetzungen führen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten,  
5 **dadurch gekennzeichnet,**  
10 daß die Polymerkügelchen zunächst kontinuierlich vorgeschwelt und anschließend diskontinuierlich nachgeschwelt und aktiviert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu Vernetzungen führenden chemischen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sind und/oder das Gewichtsverhältnis Polymer/Sulfonsäuregruppen etwa 2 : 1 bis etwa 15 1 : 1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial Ionenaustauscher, insbesondere stark saure Kationenaustauscher, und/oder saure organische Katalysatoren, wie Katalysatoren für die Bisphenolsynthese oder für die MTBE-Synthese, sind.  
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Ionenaustauschern, insbesondere Kationenaustauschern, und/oder den sauren organischen Katalysatoren eine Menge von etwa 5 bis etwa 25 % SO<sub>3</sub>, vorzugsweise in Form von Schwefelsäure und/oder Oleum, vor und/oder während der Schwelung zugegeben wird.  
25
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäuregruppen erst vor und/oder während der Schwelung eingeführt werden, insbesondere durch Zugabe von SO<sub>3</sub>, vorzugsweise in Form von Oleum, gegebenenfalls vermischt mit Schwefelsäure.  
30

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 % etwa 1 : 1 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Polymer/Oleum 20 %/Schwefelsäure etwa 1 : 1 : 0,5 beträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkugelchen porös, insbesondere makroporös, und/oder gelförmig sind.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorschwelung in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktionsgefäß, insbesondere Drehrohr, mit einem Temperaturgradienten von etwa 100 °C bis etwa 850 °C, vorzugsweise etwa 100 °C bis etwa 650 °C, und vorzugsweise bei einer Gesamtverweilzeit von etwa 1 bis etwa 4 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3 Stunden, ganz besonders bevorzugt etwa 60 bis etwa 90 Minuten, durchgeführt wird, insbesondere wobei das geschweltete Material eine Temperatur von etwa 400 °C bis etwa 800 °C, vorzugsweise etwa 550 °C bis etwa 600 °C, erreichen sollte.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kontinuierlich vorgeschweltete Material in einem vorzugsweise thermisch isolierten Behälter gesammelt wird und bei Erreichen der Füllmenge in ein diskontinuierlich arbeitendes Reaktionsgefäß, insbesondere Drehrohr, zur weiteren Pyrolyse (Nachschwelung) und anschließenden Aktivierung eingebracht wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff und insbesondere bei Temperaturen von etwa 850 °C bis etwa 960 °C, vorzugsweise etwa 910 °C bis etwa 930 °C, insbesondere bei Verweilzeiten von etwa 2 bis etwa 5 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3 Stunden, durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das insbesondere während der Vorschwelleung kontinuierlich ausgetriebene  $\text{SO}_2$  regeneriert, insbesondere über eine katalytische Oxidation zu  $\text{SO}_3$  und weiter zu Schwefelsäure und/oder Oleum umgesetzt wird.
13. Aktivkohlekügelchen, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, insbesondere mit einer inneren Oberfläche von etwa  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  bis etwa  $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise etwa  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  bis etwa  $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$ , und/oder mit einem Durchmesser von etwa 0,2 mm bis etwa 1,0 mm, vorzugsweise etwa 0,3 mm mit etwa 0,8 mm, mit Mittelwerten von etwa 0,4 mm bis etwa 0,6 mm und/oder mit einem Berstdruck von etwa 5 Newton bis etwa 20 Newton pro Kügelchen und/oder mit einem Rüttelgewicht von etwa 400 bis etwa 800 g/l, vorzugsweise von etwa 500 bis etwa 750 g/l.
14. Verwendung von kugelförmiger Aktivkohle, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, zur Herstellung von Adsorptionsmaterialien wie Adsorptions(flächen)filtern, Filtermatten, Geruchsfilters, Flächenfiltern für Schutzanzüge insbesondere für den zivilen und/oder militärischen Bereich, Filtern für die Raumluftreinigung, Gasmaskenfiltern und adsorptionsfähigen Trägerstrukturen.
15. Verwendung von kugelförmiger Aktivkohle, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, für Schutzmaterialien, insbesondere Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, oder für Filter, insbesondere Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen.
16. Adsorptionsmaterialien, insbesondere Filter aller Art wie Adsorptions(flächen)filter, GeruchsfILTER, Flächenfilter für Schutzanzüge insbesondere für den zivilen und/oder militärischen Bereich wie Schutzanzüge gegen chemische Gifte wie Kampfstoffe, Filter für die Raumluftreinigung sowie hieraus hergestellte Schutzanzüge, Gas maskenfilter, Filter zur Entfernung von Schad-, Gift- und/oder Geruchsstoffen aus Luft- bzw. Gasströmen, Filtermatten und adsorptionsfähigen Träger-

strukturen, enthaltend kugelförmige Aktivkohle, herstellbar gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat<sup>ional</sup> <sup>lication No</sup>  
PCT/EP 01/04615A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B31/08 C01B31/10 B01J20/20 A62D9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 198 60 661 A (RUITER ERNEST DE) 6 July 2000 (2000-07-06) claims 1-13 example 1	13
P, A	---	1,3,11
X	WO 96 21616 A (BLUECHER HASSO VON ; RUITER ERNEST DE (DE)) 18 July 1996 (1996-07-18) the whole document	13
A	& DE 196 00 237 A 18 July 1996 (1996-07-18) cited in the application	1-5,8-11
	---	-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2001

Date of mailing of the international search report

12/10/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatik ation No  
PCT/EP 01/04615

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 02295 A (KEIBEL THORSTEN ;KOLINKE MARLEN (DE); MUELLER DIRK (DE); HESCHEL W) 11 January 2001 (2001-01-11) the whole document	13
P, A	---	1-5, 8-11
X	EP 0 814 056 A (BLUECHER GMBH) 29 December 1997 (1997-12-29) the whole document	13
A	& DE 196 25 069 A 2 January 1998 (1998-01-02) cited in the application	1-11
X	WO 99 28234 A (MUELLER DIRK ;HESCHEL WOLFGANG (DE); SANDLER HELMUT HELSA WERKE (D) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-38	13
A	---	1-5, 8-11, 14, 16
A	EP 0 326 271 A (ROHM & HAAS) 2 August 1989 (1989-08-02) claims 1-13 page 3, line 12 - line 20 page 3, line 50 -page 4, line 53 page 5, line 9 - line 16 examples 14,15	1, 9-11, 13-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1995-074005 XP002178951 & SU 1 836 138 A (STRELKO V V), 23 August 1993 (1993-08-23) abstract	1, 9, 13
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKIDO, SADAO ET AL: "Carbonization of synthetic resin" retrieved from STN Database accession no. 107:239318 CA XP002178950 abstract & JP 62 197308 A (JAPAN ORGANO CO., LTD., JAPAN;KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 1 September 1987 (1987-09-01)	-----

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/EP 01/04615

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19860661	A	06-07-2000	DE	19860661 A1	06-07-2000
WO 9621616	A	18-07-1996	WO	9621616 A1	18-07-1996
			DE	19600237 A1	18-07-1996
			EP	0802882 A1	29-10-1997
			JP	11501606 T	09-02-1999
WO 0102295	A	11-01-2001	DE	19930732 A1	18-01-2001
			AU	6979200 A	22-01-2001
			WO	0102295 A2	11-01-2001
EP 0814056	A	29-12-1997	DE	19625069 A1	02-01-1998
			EP	0814056 A1	29-12-1997
			JP	10072208 A	17-03-1998
			US	5977016 A	02-11-1999
WO 9928234	A	10-06-1999	DE	19752593 A1	01-07-1999
			AU	1750699 A	16-06-1999
			WO	9928234 A1	10-06-1999
			DE	59801099 D1	30-08-2001
			EP	1036034 A1	20-09-2000
EP 0326271	A	02-08-1989	US	4839331 A	13-06-1989
			AU	2879489 A	03-08-1989
			CA	1332167 A1	27-09-1994
			CN	1035119 A ,B	30-08-1989
			DE	68901464 D1	17-06-1992
			EP	0326271 A1	02-08-1989
			JP	1308817 A	13-12-1989
			JP	2907288 B2	21-06-1999
			NZ	227721 A	27-08-1991
			US	4957897 A	18-09-1990
			US	5104530 A	14-04-1992
			US	5094754 A	10-03-1992
SU 1836138	A	23-08-1993	SU	1836138 A3	23-08-1993
JP 62197308	A	01-09-1987	JP	1857108 C	07-07-1994
			JP	5069768 B	01-10-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Patentzeichen  
PCT/EP 01/04615

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B31/08 C01B31/10 B01J20/20 A62D9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 198 60 661 A (RUITER ERNEST DE) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Ansprüche 1-13 Beispiel 1	13
P, A	---	1, 3, 11
X	WO 96 21616 A (BLUECHER HASSO VON ; RUITER ERNEST DE (DE)) 18. Juli 1996 (1996-07-18) das ganze Dokument	13
A	& DE 196 00 237 A 18. Juli 1996 (1996-07-18) in der Anmeldung erwähnt	1-5, 8-11
	---	---

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

2. Oktober 2001

12/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigaudaud, B

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat...enzeichen  
PCT/EP 01/04615

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 01 02295 A (KEIBEL THORSTEN ;KOLINKE MARLEN (DE); MUELLER DIRK (DE); HESCHEL W) 11. Januar 2001 (2001-01-11) das ganze Dokument	13
P, A	---	1-5, 8-11
X	EP 0 814 056 A (BLUECHER GMBH) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) das ganze Dokument	13
A	& DE 196 25 069 A 2. Januar 1998 (1998-01-02) in der Anmeldung erwähnt	1-11
X	WO 99 28234 A (MUELLER DIRK ;HESCHEL WOLFGANG (DE); SANDLER HELMUT HELSA WERKE (D) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-38	13
A	---	1-5, 8-11, 14, 16
A	EP 0 326 271 A (ROHM & HAAS) 2. August 1989 (1989-08-02) Ansprüche 1-13 Seite 3, Zeile 12 – Zeile 20 Seite 3, Zeile 50 –Seite 4, Zeile 53 Seite 5, Zeile 9 – Zeile 16 Beispiele 14,15	1, 9-11, 13-16
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1995-074005 XP002178951 & SU 1 836 138 A (STRELKO V V), 23. August 1993 (1993-08-23) Zusammenfassung	1, 9, 13
A	DATABASE CA 'Online' CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; OKIDO, SADAO ET AL: "Carbonization of synthetic resin" retrieved from STN Database accession no. 107:239318 CA XP002178950 Zusammenfassung & JP 62 197308 A (JAPAN ORGANO CO., LTD., JAPAN;KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 1. September 1987 (1987-09-01)	---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio	einzelchen
PCT/EP 01/04615	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19860661	A	06-07-2000	DE	19860661 A1		06-07-2000
WO 9621616	A	18-07-1996	WO	9621616 A1		18-07-1996
			DE	19600237 A1		18-07-1996
			EP	0802882 A1		29-10-1997
			JP	11501606 T		09-02-1999
WO 0102295	A	11-01-2001	DE	19930732 A1		18-01-2001
			AU	6979200 A		22-01-2001
			WO	0102295 A2		11-01-2001
EP 0814056	A	29-12-1997	DE	19625069 A1		02-01-1998
			EP	0814056 A1		29-12-1997
			JP	10072208 A		17-03-1998
			US	5977016 A		02-11-1999
WO 9928234	A	10-06-1999	DE	19752593 A1		01-07-1999
			AU	1750699 A		16-06-1999
			WO	9928234 A1		10-06-1999
			DE	59801099 D1		30-08-2001
			EP	1036034 A1		20-09-2000
EP 0326271	A	02-08-1989	US	4839331 A		13-06-1989
			AU	2879489 A		03-08-1989
			CA	1332167 A1		27-09-1994
			CN	1035119 A , B		30-08-1989
			DE	68901464 D1		17-06-1992
			EP	0326271 A1		02-08-1989
			JP	1308817 A		13-12-1989
			JP	2907288 B2		21-06-1999
			NZ	227721 A		27-08-1991
			US	4957897 A		18-09-1990
			US	5104530 A		14-04-1992
			US	5094754 A		10-03-1992
SU 1836138	A	23-08-1993	SU	1836138 A3		23-08-1993
JP 62197308	A	01-09-1987	JP	1857108 C		07-07-1994
			JP	5069768 B		01-10-1993